

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-101206

(43)Date of publication of application : 20.05.1986

(51)Int.Cl.

B01D 13/04  
B01D 53/22  
B29C 55/02  
D01D 5/24  
D01F 6/04  
D02J 1/22  
// B29K105:04  
B29L 7:00

(21)Application number : 59-221270

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC  
KAWAMURA INST OF CHEM RES

(22)Date of filing : 23.10.1984

(72)Inventor : ANAZAWA TAKANORI  
ONO YOSHIYUKI

## (54) PREPARATION OF MEMBRANE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a membrane having gas permeable characteristics such that oxygen transmission coefficient is high and the separation factor of oxygen and nitrogen is also high, by forming a thermoplastic crystalline polymer into a film by melt extrusion and, after stretching and heating treatments, further applying stretching to the treated film before thermal fixation.

CONSTITUTION: A membrane material comprises a thermoplastic crystalline polymer of which the ultimate crystallinity is 20% or more and polyolefin, a vinyl polymer, a fluorocarbon polymer or polyamide are used. Melt spinning temp. is higher than the m.p.  $T_m$  of the polymer but does not exceed  $T_m+200^\circ\text{C}$  and the draft ratio at the time of spinning is 5W10,000. A film thickness is pref. set to 0.5W1,000 $\mu\text{m}$  and an emitted yarn is quenched. Thereafter, the film is stretched by 10W250% at  $T_g-20WT_g+50^\circ\text{C}$  and heat-treated at  $T_g+20WT_m-50^\circ\text{C}$  without releasing stretching force while the treated film is further stretched by 1.1W4 times at  $T_g-50WT_m-10^\circ\text{C}$  and thermally fixed at temp. of  $T_g-T_m$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 特許公報(B2)

平4-15014

⑨ Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭公告 平成4年(1992)3月16日
B 01 D 67/00		8822-4D	
B 29 C 55/02		7258-4F	
D 01 D 5/24	B	8206-3B	
D 01 F 6/04	C	7199-3B	
D 02 J 1/22	J	9047-3B	
// B 29 K 105:04		4F	
B 29 L 7:00		4F	
B 01 D 71/26		8822-4D	

発明の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 膜の製造方法

⑮特 願 昭59-221270

⑯公 開 昭61-101206

⑰出 願 昭59(1984)10月23日

⑱昭61(1986)5月20日

⑲発 明 者 穴 沢 孝 典 埼玉県浦和市上木崎2-7-28  
 ⑲発 明 者 小 野 善 之 埼玉県蕨市錦町2-7-24  
 ⑲出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
 株式会社  
 ⑲出 願 人 財団法人川村理化学研 千葉県佐倉市坂戸631番地  
 究所内  
 ⑲代 理 人 弁理士 高橋 勝利  
 審 査 官 西 村 和 美  
 ⑲参 考 文 献 特開 昭57-66114 (JP, A) 特公 昭59-38322 (JP, B2)

1

## ⑲特許請求の範囲

1 熱可塑性の結晶性重合体を(1)熔融温度が $T_m$  ~  $(T_m + 200)^\circ\text{C}$  (但し、 $T_m$ は重合体の結晶融点を表す)、ドラフト比 $D_f$ が $20 \leq D_f \leq 10000$ の条件にて熔融押出し製膜して得た中空糸またはフィルムを、(2)  $(T_g - 20) \sim (T_g + 50)^\circ\text{C}$  (但し、 $T_g$ はガラス転移温度を表わす) にて、元の長さの5~200%延伸した後、(3)  $T_g \sim T_m$ の範囲であつてかつ工程(2)で延伸した温度より高い温度で、延伸倍率1.0~3.0で熱処理を行い、その後、(4)  $(T_g - 50) \sim (T_m - 10)^\circ\text{C}$ の範囲であつてかつ工程(3)で処理した温度より低い温度で延伸倍率1.1~50に延伸し、次いで、(5)  $T_g \sim T_m$ の範囲であつてかつ工程(4)で延伸した温度より高い温度で熱固定することを特徴とする、 $25^\circ\text{C}$ における見掛けの酸素透過係数が、熔融押出し製膜により製造した、同じ素材の低配孔の非晶均質膜の酸素透過係数の2倍以上であり、かつ $25^\circ\text{C}$ に於ける酸素と窒素の分離係数 $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ が、熔融押出し製膜により製造した同じ素材の低配向の非晶均質膜の

2

分離係数より大である様な気体透過特性を持つ、独立気泡又は半連通孔の膜の製造方法。

## 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

5 近年、膜による混合気体の分離、即ち気体隔膜分離技術は、省エネルギー化、分離装置、操作の簡略化等多くの点で注目され、空気からの酸素富化空気の製造、燃焼ガスからの $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ の回収、廃ガスからの $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ の除去、 $\text{C}_1$ 化学における合成ガス $\text{H}_2/\text{CO}$ の精製、調整、天然ガスからの $\text{He}$ 等の不活性ガスの分離、回収、等多くの分野での利用が検討されている。これらの分野では気体分離能が高いこと、透過速度の大きいことが経済性等の面で実用化、普及のポイントとなつており、これらの点で優れた膜の開発が切望されている。

10 本発明は、このような要求に対応するもので、気体分離能が高く、透過速度の高い、又力学的特性にも優れた膜及びこれを能率よく製造する方法を提供するものであり、熔融成形法により成形した

新規な膜およびその製造方法に関するものである。

### <従来の技術>

気体隔膜分離の技術分野においては、前述の様に気体分離能が高いことと同時に、経済性等の面から透過速度の大きいことが要求されている。この目標を達成するためには、特開昭50-41958号公報記載のごとく、ポリオルガノシロキサンのような気体の透過係数の大きいポリマー素材を用いる方法、シーワン化学成果発表会予稿集（昭和59年）第167頁に記載のごとく、ポリイミドのごとき分離係数の大きいポリマー素材を薄膜で用いる方法等が検討されていた。しかし、前者の方法ではポリオルガノシロキサンの様な気体透過係数の大きい高分子素材は分離係数が小さいため分離能に限界があった。一方、後者の方法では分離係数の大きい素材は一般に透過係数が小さく、その結果、酸素富化膜として実用となる水準の透過速度を得るためには極めて薄い膜で用いる必要が生じ、製造上高度の技術を必要とする上、膜強度の低下、ピンホール発生による分離能の低下の問題が生じた。又、特開昭56-168804号公報に記載のごとく、結晶性で比較的分離能の大きいポリマーの超薄膜を多孔質支持体の上に形成される方法も検討されたが、この場合ポリマー溶液から水上延展法で薄膜を形成させるため、生成する薄膜は非晶質であり、高配向、高結晶化度のものと比べ、気体の分離係数は低く〔S.W.Lasoski et al., J. Polym Sci., 36, 21(1959)〕。結局、透過係数と分離係数の双方を同時に満足させる様な製造法は見出されていないのが現状である。

### <発明が解決しようとする問題点>

以上のべてきた様に、気体分離膜の分野では高い分離能と大きい透過速度の両方を満足させることか必要であるが、現実にはこの両者を充分満足することは難しく、特に素材の透過係数と分離係数の両者を高める様な成形加工法は見出されていない。

### <問題を解決する為の手段>

本発明者等は透過速度と分離係数を共に向上した膜を得る為に、多孔質構造、もしくは微多孔層（支持体）の表面に分離活性層となる非多孔層が形成されたいわゆる不均質膜構造を形成し、かつ非多孔層を高い分離能を発現する高次構造にする

ことを目的に、高分子高次構造と気体透過特性の関係、それを実現する加工条件について鋭意研究の結果、従来の技術では相反する関係とされていた透過係数と分離係数の双方を同時に向上できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明は、熱可塑性の結晶性重合体を溶融押出し製膜した後、延伸することにより製造した独立気泡又は半連通孔の膜であつて、該膜の25℃における見掛けの酸素透過係数が溶融押出し製膜により製造した、同じ素材の非晶均質膜の酸素透過係数の2倍以上であり、かつ25℃に於ける酸素と窒素の分離係数 $\alpha$  ( $O_2/N_2$ ) が、溶融押出し製膜により製造した、同じ素材の非晶均質膜の分離係数より大であることを特徴とする膜の製造方法に関するものである。

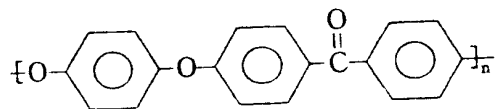
溶解拡散機構による気体分離膜の気体透過係数 $P_0$ や分離係数 $\alpha$ は基本的に素材固有の値であるが、配向度や結晶化度等の高次構造の違いによって変化することが知られている。即ち、低配向非晶状態のポリマーに比べて延伸による配向度の上昇、熱処理による結晶化度の上昇、結晶化した試料の延伸による結晶の細分化と再配列等によつて、気体透過係数は低下する。また、酸素/窒素の気体分離係数は、一般に透過係数の低い構造であるほど高い値を示す様である。即ち、透過係数と分離係数は逆関係にあり、双方を同時に向上させる構造や加工方法については知られていなかった。

本発明者らは、ポリマーの高次構造と気体透過特性との関係についての研究に、特殊な条件下で加工した高分子膜が、低配向、非晶質の膜に比べて酸素透過速度が高く、かつ分離係数もより大きな値を示すという驚くべき事実を見出し、さらに研究を進めて本発明に到達したものである。以下、本発明をさらに詳しく説明する。

本発明は、熱可塑性の結晶性重合体を(1)溶融温度が $T_m \sim (T_m + 200)^\circ C$ （但し $T_m$ は結晶融点）、ドラフト比 $D_f$ が $20 \leq D_f \leq 10000$ の条件にて溶融押出し製膜して得た中空糸又はフィルムを、(2)  $(T_g - 20) \sim (T_g + 50)^\circ C$ （但し $T_g$ はガラス転移温度）にて、元の長さの5~200%延伸した後、(3)  $T_g \sim T_m$ の範囲であつてかつ工程(2)で延伸した温度より高い温度で、延伸倍率1.0~3.0で熱処理を行い、その後、(4)  $(T_g - 50) \sim$

( $T_m - 10$ ) °Cの範囲であつてかつ工程(3)で処理した温度より低い温度で延伸倍率1.1~5.0に延伸し、次いで、(5) $T_g \sim T_m$ の範囲であつてかつ工程(4)で延伸した温度より高い温度で熱固定することを特徴とする、25°Cにおける見掛けの酸素透過係数が、熔融押し製膜により製造した、同じ素材の非晶均質膜の酸素透過係数の2倍以上であり、かつ25°Cに於ける酸素と窒素の分離係数 $\alpha$  ( $O_2/N_2$ ) が、熔融押し製膜により製造した、同じ素材の非晶均質膜の分離係数より大である様な気体透過特性を持つ、独立気泡又は半連通孔の膜を製造する方法を提供するものである。

本発明で用いる膜素材は、到達結晶化度20%以上の熱可塑性の結晶性重合体であり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、等のポリオレフィン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートなどのビニル重合体、ポリ弗化ビニリデン、ポリ弗化ビニルエチレン/四弗化エチレン共重合体などの弗素系重合体、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12などのポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートなどのポリエステル、ポリ-4, 4'-ジオキシジフェニル-2, 2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート、ポリオキシメチレン、ポリメチレンスルフィドなどのポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィドなどのポリフェニレンカルコゲナイド、



の構造をもつポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 等を挙げることができる。また、これらの重合体相互のブレンドや共重合体で、到達結晶化度が20%以上のものであつても良い。さらに、他の非晶質ポリマーとのブレンドや無機物とのブレンド等、上記重合物を70%以上含有する組成物も本発明に用いることができるし、酸化防止剤、帯電防止剤、防霉剤、滑剤、表面活性剤等を必要に応じて適量含有することができる。

本発明の製造方法と類似の膜製造方法として、

熔融法による連通多孔質膜の製造方法に関しては、既に特公昭46-40119号、特開昭52-15627号等の公報に開示されている。これらの連通多孔質膜の製造方法の共通の特徴は、膜を貫通する連通孔を生成させることを目的とし、その為に欠陥の少ない積層ラメラ結晶を発達させるために、いづれも熱可塑性結晶性重合体を比較的低温、高ドラフト、急冷気味に熔融成形(紡糸、押出、インフレーション)した後、必要ならば熱処理して積層ラメラ結晶を一層完全に発達させ、然る後に、冷延伸気味に延伸して結晶間を開裂させ連通孔を発生させ、熱固定することである。

また熔融法により、分離係数の向上は見られないが、気体分離能を持つ不均質膜を製造することも可能である(特願昭58-69900号、特願昭58-90400号)。

本発明の製造方法は、膜内部にボイドを発生させる点に於て、上記製法と類似の原理に基づくものと思われるが、熔融紡糸(又は熔融フィルム押し等)、延伸等の各工程の条件のバランスを最適にすることによって、酸素透過速度と酸素/窒素分離係数が共に向上した膜を製造できる所に特徴がある。

中空糸の熔融紡糸温度(もしくはフィルムの熔融押し温度)(以下、説明の簡略化の為に中空糸膜の場合について話を進める。フィルム押しやインフレーションの場合も話は同様である。)は重合体の融点 $T_m$ より高く、融点を200°C以上越えないことが好ましい。好適な紡糸温度は重合体の結晶化速度、重合体の分子量、冷却条件、紡糸速度やドラフト比、それに後の工程の処理条件によって異なり、一般的に言つて、結晶化速度の遅い重合体や低分子量の重合体を用いる場合、紡糸速度やドラフト比が比較的小さい場合等には、( $T_m + 10$ ) ~ ( $T_m + 50$ ) °Cの低い温度が好ましい。融点より200°C以上高い温度では気体の透過速度が大きな膜を得ることは困難である。

ドラフト比(=引取速度/吐出速度)は5~10000が好ましい。紡糸温度に於ける熔融粘度が7000ポイズ以上である様な高分子量の重合体の場合には5~200の比較的低いドラフト比が適当であるが、一般的には50以上が好ましい。特に熔融粘度が1000ポイズ以下の低分子量の重合体を用いて徐冷する場合には、500以上の高ドラフトが必

要である。また一般的に、吐出糸を急冷する場合  
には、徐冷する場合に比べてドラフト比を低くす  
ることができる。ドラフト比がこの範囲外でも、  
本発明の膜を製造することは可能であるが、高い  
気体透過性能が望めない他に、製造が困難になる  
デメリットが生ずる。

押出し速度は、比較的任意に選択できる。遅過  
ぎ、あるいは速過ぎる条件では糸切れが生じ易く  
なるが、装置的な要求に合せて決定できる。

中空糸紡糸用ノズルは、円環型、馬蹄型、ブリ  
ッジ型等の通常の中空糸紡糸用ノズルを用いるこ  
とができる。フィルム押出用ダイはTダイやイン  
フレーション用の円環状ダイ等、通常用いられる  
フィルム、シート用ダイを用いることができる。

中空糸の外径は、ノズル寸法やドラフト等によ  
って5~5000 $\mu\text{m}$ に設定することが好ましい。5 $\mu\text{m}$   
以下および5000 $\mu\text{m}$ 以上では透過速度の大きな  
膜を得ることが困難となる。中空糸又はフィルムの  
膜厚も、同様に0.5~1000 $\mu\text{m}$ に設定するこ  
とが好ましい。この範囲外では良好な多孔質膜が  
生成しにくく、気体透過速度が小さくなる。

本発明により製造された膜を気体分離膜として  
用いる場合には、フィルム（平膜）状より、表面  
積の大きくとれる中空糸が有利であり、その外径  
は20~300 $\mu\text{m}$ 、膜厚は2~20 $\mu\text{m}$ がより好まし  
い。

吐出糸の冷却は急冷することが好ましい。熔融  
法による連通孔の膜の製造には、吐出糸を急冷  
し、応力と温度勾配の存在下に結晶化させること  
が必須条件であるが、本発明の製造方法に於て、  
吐出糸の冷却条件にそれほど厳しい制約は無い。

しかしながら、吐出糸を急冷した方が、より気  
体透過速度、分離係数に優れた膜を安定して得る  
ことができる。冷却方法としては送風その他、チル  
ロールや水（又は湯）による冷却等通常の冷却方  
法を用いることができる。冷却温度は、重合体の  
結晶化速度にもよるが、一般的には $(T_g-50)$   
~ $(T_m-50)$ ℃が好ましい。

熔融紡糸によつて得られた中空糸は $(T_g-20)$   
~ $(T_g+50)$ ℃にて10~250%延伸を行う（この  
処理を非晶延伸と呼ぶことにする）。非晶延伸及  
び後述の熱処理を行うことが本発明の最大の特徴  
である。この処理を加えることにより、積層ラメ  
ラ結晶の巾が小さくなり、連通細孔の代りに独立

気泡が発生する様になると考えられる。延伸倍率  
は、急冷条件で紡糸した試料については20%以上  
であることが必要である。弱冷又は徐冷した試料  
については5%以上であることが好ましい。徐冷  
した試料の場合、この工程に於て糸の白色化が見  
られ、内部に若干のボイドが発生していると思わ  
れるがさしつかえない。

しかしながら本発明は以下の点で優れている。  
職ち、第一に、気体透過速度や分離係数におい  
て、より優れた膜を製造することができる。これ  
は熔融紡糸又は熔融フィルム押出し等の製膜工程  
と非晶延伸工程を分けることによって、各々の工  
程の加工条件を、目的に最も適した条件に設定で  
きるためである。

第二に製品の均一性、再現性が増し、工業的に  
有利である。これは、製膜工程において微妙な冷  
却条件の差や熔融温度のゆらぎの影響を受けにく  
い条件に設定できるためである。また製膜条件の  
誤差を、続く非晶延伸工程で補正することも可能  
となる。

非晶延伸された中空糸又はフィルムは、緊張を  
解かずに引続いて熱処理を行う。熱処理温度は  
 $(T_g+20)$ ~ $(T_m-5)$ ℃が好ましい。また熱  
処理をDR1.0~3.0で延伸しつつ行うことが必要  
である。DRが1未満、即ち弛緩条件での熱処理  
は、連通細孔を発生させ、分離係数の低下を招く  
ので好ましくない。DR3.0以上の高延伸倍率下で  
の熱処理では、見掛けの透過係数、分離係数共に  
低い値となり好ましくない。

本発明の膜の形状は、使用目的に応じて任意に  
選ぶことができる。例えば中空糸、チューブラー  
ー、平膜状の形態にすることが可能である。ま  
た、膜強度を向上させる為の構造を導入したり、  
膜厚に変化をつける等、必要に応じ種々の形態に  
することができる。中空糸（チューブラーも含  
む）の外径は3~5000 $\mu\text{m}$ が適当であり、10~  
200 $\mu\text{m}$ がより好ましい。外径3 $\mu\text{m}$ 以下あるいは  
5000 $\mu\text{m}$ 以上の中空糸状の膜を製造することも可  
能であるが、製造コスト、膜性能等に於て劣つた  
ものとなり、メリットが無い。膜厚は0.2~1000 $\mu\text{m}$   
が適当である。0.2 $\mu\text{m}$ 以下では力学的強度が得  
にくく、1000 $\mu\text{m}$ 以上では見掛けの透過係数の低  
下を招く。膜厚に関して、平膜（フィルム）の場  
合も同様である。

二種以上の気体の混合物から、隔膜分離法によって、選ばれた気体を分離（濃縮や除去も含む）しようとする場合、分離装置の性能として、好ましい気体選択性、良好な濃縮率、高い透過速度等が要求されるが、これらの性能は大部分、分離膜の性能によって決定される。本発明の膜は、気体の分離膜として良好な性能を持つものである。気体分離の選択性は分離係数 $\alpha$ で表される（三種以上の混合ガスから一種類以上の気体を選択分離する場合も同じである）。従つて、本発明の膜は、使用目的の系（混合気体の種類や混合比と分離対象となる気体の種類等）に適する素材（重合体）を選んで製造することができる。

#### <作用>

本発明の膜を用いることのできる気体分離の系としては、例えば空気から酸素富化空気の製造、燃焼廃ガスからの $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ の回収、廃ガスからの $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ の除去、 $\text{CO}/\text{O}_2$ の分離、 $\text{H}_2/\text{CO}$ の分離、 $\text{H}_2/\text{O}_2$ の分離、 $\text{He}$ 等の不活性気体の分離回収、メタン/エタンの分離等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の膜はまた、液体に溶解した気体の選択的除去、混合気体中の選ばれた気体の液体への選択的溶解、混合液体からの選ばれた液体の分離（所謂液-液分離やパーバレーション）等、非多孔薄膜の透過によって実現される分離、濃縮に用いることができる。

中でも $\text{O}_2/\text{N}_2$ 分離による、空気からの酸素富化空気の製造に対して、本発明の膜は特に有用である。酸素富化空気は医療用や、燃焼用空気として利用価値の高いものであるが、これらの目的に用いるためには、富化空気の酸素濃度と共に、酸素富化空気の発生速度が高いことが非常に重要である。即ち酸素透過速度の大きな膜が求められる。本発明の膜及び製造法はこれらの要求に対し、以下の様な非常に優れた特徴を備えている。即ち、①酸素透過係数 $P_o(\text{O}_2)$ 、及び分離係数 $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ に優れた素材を用いることができるため高濃度酸素が得られる（例えばポリ-4-メチルペンテン1： $P(\text{O}_2)=1.3 \times 10^{-7}$ 、 $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)=3.6$ )、②気体分離の活性層である非多孔薄膜の厚さを見掛けの膜厚の1/10以下にすることができ、膜表面積当りの透過速度を大きくできる、③膜表面積の大きな、細い中空糸膜を形成することが

可能である（例えば中空糸の外径 $30\mu\text{m}$ の場合、 $1\text{m}^2$ 当りの表面積 $=1 \times 10^5\text{m}^2$ となり充填密度は平膜の約100倍）、④細い中空糸に於ても機械的強度が高い。即ち膜にかける圧力（一次圧）を大きくすることができる、⑤製造工程が単純で、生産性が高いため安価である、等である。

特に上記特徴の③～⑤は湿式法、半乾式湿式法により製造した不均質膜に無い特徴であり、透過速度、酸素富化濃度等の総合的な膜性能に於てこれまで知られている、湿式法、半乾式湿式法により製造された不均質膜やその他の複合膜を凌駕する性能を持つ分離膜であることを示すものである。上記の特徴は、酸素富化膜として使用される場合に止まらず、他の気体の分離等に於ても発揮されることは言うまでもない。

本発明の膜は、その表面への $\text{Ni}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Pd}$ 等の金属の蒸着、ポリビニルピリジン、ポリエチレングリコール等の重合体のコーティング、あるいはまた液状ポリエチレングリコール等の液体の含浸等の処理を施し、さらに高い分離係数を持つ気体分離膜として用いることができる。

#### <実施例>

以下実施例をあげて説明する。

##### 実施例 1

メルトインデックス（ASTM D-1238による）26とポリ-4-メチルペンテン-1を直径 $5\text{mm}$ の1スリットタイプの中空糸紡糸用ノズルを用いて、紡糸温度 $295^\circ\text{C}$ 、引取速度 $420\text{m}/\text{分}$ 、ドラフト比2000で熔融紡糸を行い、外径 $65\mu\text{m}$ 、膜厚 $9.0\mu\text{m}$ の中空糸を得た。この時ノズル下 $5 \sim 55\text{cm}$ の範囲を、温度 $20^\circ\text{C}$ 、風速 $1\text{m}/\text{秒}$ の横風でもって急冷した。得られた中空糸を、温度 $35^\circ\text{C}$ にて延伸倍率 $\text{DR}=1.3$ になるよう、ローラー系を用いて連続的に非晶延伸を行い、次いで、糸の緊張を解くこと無く、 $190^\circ\text{C}$ の熱風循環恒温槽中に導入し、定長で1秒間滞留させることにより熱処理を行った。熱処理した中空糸は続いて、温度 $35^\circ\text{C}$ 、ローラー間 $10\text{cm}$ にて $\text{DR}1.2$ だけ冷延伸し、緊張を解くこと無く $130^\circ\text{C}$ にて $\text{DR}1.3$ だけ熱延伸を行い、さらに、その長さを保つたまま $190^\circ\text{C}$ にて3秒間熱固定を行った。得られた中空糸は外径 $56\mu\text{m}$ 、膜厚 $7.9\mu\text{m}$ であった。この中空糸は白色を呈しており、空孔の発生が予想されたが、走査型電子顕微鏡（SEM）による、中空糸内・外表面の観察で

は、細孔は認められないことから、独立気泡であると推定される。製造した中空糸の酸素及び窒素の透過係数及び分離係数を測定した。測定条件は  $1 \text{ kg/cm}^2$  の圧力で中空糸の内側を加圧し、外側へ透過してくるガスの流量を測定した。膜厚及び膜面積は中空糸の断面の顕微鏡観察より求めた。測定結果は  $P(\text{O}_2) = 6.8 \times 10^{-9} (\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 、 $\alpha = 4.6$  であつた。本実施例と同じ紡糸装置を用いて得られた非晶質中空糸の値  $P_0(\text{O}_2) = 1.3 \times 10^{-9}$  (単位は同じ)、 $\alpha = 3.6$  と比較すると、透過係数が5.2倍向上している上に、分離係数も1.28倍向上している。

#### 実施例 2

熱処理を、DR1.3の延伸を加えながら行つた以外は実施例1と全く同様にして製造した膜の気体透過特性は、 $P(\text{O}_2) = 6.1 \times 10^{-9}$ 、 $\alpha = 5.2$  であつた。

#### 比較例 1

熱処理温度が200°Cであること以外は実施例1と同じ方法により製造した膜の気体透過特性は  $P(\text{O}_2) = 1.5 \times 10^{-8}$ 、 $\alpha = 2.0$  であり、分離係数の向上は見られなかつた。

#### 実施例 3

熱処理条件が200°C、熱処理時延伸倍率が1.3であること以外は実施例1と同じ条件で製造した膜の気体透過特性は  $P(\text{O}_2) = 7.7 \times 10^{-9}$ 、 $\alpha = 3.9$  であつた。比較例1との比較でも判る様に膜性能の向上は、各工程の加工強度の微妙な組合せにより実現することができる。

#### 比較例 2

紡糸を、室温30°Cに於て、冷却風を送ることなしに行つたこと及びドラフト比が500であること以外は実施例1と同じ処理により、気体分離膜の製造を試みたが冷延伸工程に於て糸が破断し、製造不能であつた。

#### 比較例 3

非晶延伸を行わないこと以外は実施例1と全く同じ方法で製造した膜の気体透過特性は  $P(\text{O}_2) = 8.4 \times 10^{-8}$ 、 $\alpha = 0.95$  と気体分離能を持たないのであつた。連通細孔が生成しているものと考えられ、非晶延伸工程の必要なことが判る。

#### 比較例 4

熱処理工程に於てDR0.8とした以外は実施例1と全く同じ方法で製造した膜の気体透過特性は  $P(\text{O}_2) = 7.0 \times 10^{-8}$ 、 $\alpha = 0.94$  であつた。熱処理時に弛緩させると非晶延伸の効果が相殺されることが判る。

#### 比較例 5

非晶延伸を行わず、代りに熱処理時に1.5の延伸を行つた以外は実施例1と全く同じ方法で製造した膜は  $P(\text{O}_2) = 4.0 \times 10^{-8}$ 、 $\alpha = 1.8$  であつた。透過速度は高くなるものの、分離係数の向上は見られない。

#### 実施例 4

ノズルに直径10mmの円環状ノズルを使用し、熔融温度285°C、引取速度820m/分、ドラフト比1000で紡糸した以外は実施例1と全く同じ方法で製造した膜は、外径155 $\mu\text{m}$ 、膜厚14 $\mu\text{m}$ であり、この膜の気体透過特性は  $P(\text{O}_2) = 6.1 \times 10^{-9}$ 、 $\alpha = 4.6$  であつた。

#### <発明の効果>

以上実施例に示した様に、本発明の方法で製造した分離膜は、酸素/窒素等の気体分離能に優れるのみならず、大きな気体透過速度を有し、空気からの酸素富化空気の製造、燃焼ガスからのCO、H<sub>2</sub>の回収、天然ガスからのHe等不活性ガスの回収等、混合気体の分離を必要とする幅広い分野で、高効率で経済性に優れた気体分離装置の設計を容易ならしめるものである。又、本分離膜及び製造方法は、膜構造から容易に類推できる様に、気体分離以外の分野、例えばパーペーパレーションによる有機液体の分離等にも効果を発揮する。